

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開平6-135771

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月17日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 4 B 35/58

識別記号
1 0 2 C
D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-192561	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成 5 年(1993) 8 月 3 日	(72)発明者	小松 通泰 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 の 4 株式 会社東芝京浜事業所内
(31)優先権主張番号	特願平4-239769	(74)代理人	弁理士 波多野 久 (外 1 名)
(32)優先日	平 4 (1992) 9 月 8 日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 高熱伝導性窒化けい素焼結体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 窒化けい素焼結体が本来備える高強度特性に加えて、熱伝導率が高く放熱性に優れた窒化けい素焼結体およびその製造方法を提供する。

【構成】 希土類元素を酸化物に換算して 2 . 0 ~ 7 . 5 重量%、窒化アルミニウムおよびアルミナの少なくとも一方を 2 . 0 重量%以下、その他 L i , N a , K , F e , C a , M g , S r , B a , M n , B などの不純物陽イオン元素を 0 . 3 重量%以下含有し、 β 相型窒化けい素結晶および粒界相から成ることを特徴とする。また、粒界相中における結晶化合物相の粒界相全体に対する面積比を 2 0 % 以上に設定し、さらに気孔率を容量比で 1 . 5 % 以下、熱伝導率を 6 0 W / m \cdot K 以上、三点曲げ強度を室温で 8 0 kg / mm² 以上に設定する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類元素を酸化物に換算して 2.0～7.5 重量%、不純物陽イオン元素としての Li, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, B を 0.3 重量%以下含有し、熱伝導率が 60 W/m・K 以上であることを特徴とする高熱伝導性窒化けい素焼結体。

【請求項 2】 希土類元素を酸化物に換算して 2.0～7.5 重量%、アルミニウムをアルミナに換算して 2.0 重量%以下、その他不純物陽イオン元素としての Li, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, B を 0.3 重量%以下含有し、窒化けい素結晶および粒界相から成ることを特徴とする高熱伝導性窒化けい素焼結体。

【請求項 3】 希土類元素を酸化物に換算して 2.0～7.5 重量%、窒化アルミニウムを 2.0 重量%以下、その他不純物陽イオン元素としての Li, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, B を 0.3 重量%以下含有し、窒化けい素結晶および粒界相から成ることを特徴とする高熱伝導性窒化けい素焼結体。

【請求項 4】 希土類元素を酸化物に換算して 2.0～7.5 重量%、アルミニウムをアルミナに換算して 2.0 重量%以下、窒化アルミニウムを 2.0 重量%以下、その他不純物陽イオン元素としての Li, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, B を 0.3 重量%以下含有し、窒化けい素結晶および粒界相から成ることを特徴とする高熱伝導性窒化けい素焼結体。

【請求項 5】 粒界相中における結晶化合物相の粒界相全体に対する面積比が 20%以上であることを特徴とする請求項 2, 3 または 4 記載の高熱伝導性窒化けい素焼結体。

【請求項 6】 気孔率が容量比で 1.5%以下、熱伝導率が 60 W/m・K 以上、三点曲げ強度が室温で 80 kg/mm² 以上である請求項 2, 3 または 4 記載の高熱伝導性窒化けい素焼結体。

【請求項 7】 酸素を 1.7 重量%以下、不純物陽イオン元素としての Li, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, B を 0.3 重量%以下、 α 相型窒化けい素を 90 重量%以上含有し、平均粒径 0.8 μ m 以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して 2.0～7.5 重量%と、アルミナおよび窒化アルミニウムの少なくとも一方を 2.0 重量%以下とを添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を脱脂後、温度 1800～2000℃で雰囲気加圧焼結し、上記焼結温度から、上記希土類元素により焼結時に形成された液相が凝固する温度までに至る焼結体の冷却速度を毎時 100℃以下に設定したことを特徴とする高熱伝導性窒化けい素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高熱伝導性窒化けい素焼結体およびその製造方法に係り、特に窒化けい素本来の高強度特性に加えて、熱伝導率が高く放熱性に優れており、半導体用基板や各種放熱板として好適な高熱伝導性窒化けい素焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化けい素を主成分とするセラミックス焼結体は、1000℃以上の高温環境下でも優れた耐熱性を有し、かつ低熱膨張係数のため耐熱衝撃性も優れている等の諸特性を持つことから、従来の耐熱性超合金に代わる高温構造材料としてガスタービン用部品、エンジン用部品、製鋼用機械部品等の各種高強度耐熱部品への応用が試みられている。また、金属に対する耐食性が優れていることから熔融金属の耐溶材料としての応用も試みられ、さらに耐摩耗性も優れていることから、軸受等の摺動部材、切削工具への実用化も図られている。

【0003】 従来より窒化けい素セラミックス焼結体の焼結組成としては窒化けい素-酸化イットリウム-酸化アルミニウム系、窒化けい素-酸化イットリウム-酸化アルミニウム-窒化アルミニウム系、窒化けい素-酸化イットリウム-酸化アルミニウム-チタニウム、マグネシウムまたはジルコニウムの酸化物系等が知られている。

【0004】 上記焼結組成における酸化イットリウム (Y_2O_3) などの希土類元素の酸化物は、従来から焼結助剤として一般に使用されており、焼結性を高めて焼結体を緻密化し高強度化をするために添加されている。

【0005】 従来の窒化けい素焼結体は、窒化けい素粉末に上記のような焼結助剤を添加物として加えて成形し、得られた成形体を 1600～1850℃程度の高温度の焼成炉で所定時間焼成した後、炉冷する製法で量産されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来方法によって製造された窒化けい素焼結体では、靱性値などの機能的強度は優れているものの、熱伝導特性の点では、他の窒化アルミニウム (AlN) 焼結体、酸化ベリリウム (BeO) 焼結体や炭化けい素 (SiC) 焼結体などと比較して著しく低いため、特に放熱性を要求される半導体用基板などの電子用材料としては実用化されておらず、用途範囲が狭い難点があった。

【0007】 一方上記窒化アルミニウム焼結体は他のセラミックス焼結体と比較して高い熱伝導率と低熱膨張係数の特長を有するため、高速化、高出力化、多機能化、大型化が進展する半導体チップの回路基板材料やパッケージ材料として普及しているが、機械的強度の点で十分に満足できるものは得られていない。そこで高強度を有するとともに高い熱伝導率も併せ持ったセラミックス焼結体の開発が要請されている。

【0008】 本発明は上記のような課題要請に対処する

ためになされたものであり、窒化けい素焼結体が本来備える高強度特性に加えて、特に熱伝導率が高く放熱性に優れた窒化けい素焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段と作用】本発明者は上記目的を達成するため、従来の窒化けい素焼結体を製造する際に、一般的に使用されていた窒化けい素粉末の種類、焼結助剤や添加物の種類および添加量、焼結条件等を種々変えて、それらの要素が最終製品としての焼結体の特性に及ぼす影響を実験により確認した。

【0010】その結果、微細で高純度を有する窒化けい素粉末に希土類元素、および窒化アルミニウム、アルミナなどのアルミニウム成分を所定量ずつ添加した原料混合体を成形脱脂し、得られた成形体を所定温度で一定時間加熱保持して緻密化焼結を実施した後、所定の冷却速度で徐冷したときに熱伝導率が大きく向上し、かつ高強度を有する窒化けい素焼結体が得られることが判明した。

【0011】また酸素や不純物陽イオン元素含有量を低減した高純度の窒化けい素原料粉末を使用し、窒化けい素成形体の厚さを小さく設定して焼結することにより、粒界相におけるガラス相（非晶質相）の生成が効果的に防止でき、希土類元素酸化物のみを原料粉末に添加した場合においても $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の高熱伝導率を有する窒化けい素焼結体が得られるという知見を得た。

【0012】また、従来、焼結操作終了後に焼成炉の加熱用電源をOFFとして焼結体を炉冷していた場合には、冷却速度が毎時 $400\sim800^\circ\text{C}$ と急速であったが、本発明者の実験によれば、特に冷却速度を毎時 100°C 以下に緩速に制御することにより、窒化けい素焼結体組織の粒界相が非結晶質状態から結晶相を含む相に変化し、高強度特性と高伝熱特性とが同時に達成されることが判明した。

【0013】本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。すなわち本発明に係る高熱伝導性窒化けい素焼結体は、希土類元素を酸化物に換算して $2.0\sim7.5$ 重量%、不純物陽イオン元素としてのLi, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, Bを 0.3 重量%以下含有し、熱伝導率が $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることを特徴とする。

【0014】また他の態様として希土類元素を酸化物に換算して $2.0\sim7.5$ 重量%、アルミニウムをアルミナに換算して 2.0 重量%以下、その他不純物陽イオン元素としてのLi, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, Bを 0.3 重量%以下含有し、窒化けい素結晶および粒界相から成ることを特徴とする。

【0015】また、アルミニウム成分として、窒化アルミニウムを 2.0 重量%以下添加して構成してもよい。さらにアルミニウム成分としてアルミナを 2.0 重量%

以下と窒化アルミニウムを 2.0 重量%以下とを併用してもよい。

【0016】また粒界相中における結晶化合物相の粒界相全体に対する面積比が 20% 以上に設定するとよい。

【0017】さらに本発明に係る高熱伝導性窒化けい素焼結体の製造方法は、酸素を 1.7 重量%以下、不純物陽イオン元素としてのLi, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, Bを 0.3 重量%以下、 α 相型窒化けい素を 90 重量%以上含有し、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して $2.0\sim7.5$ 重量%と、アルミナおよび窒化アルミニウムの少なくとも一方を 2.0 重量%以下添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を脱脂後、温度 $1800\sim2000^\circ\text{C}$ で雰囲気加圧焼結し、上記焼結温度から、上記希土類元素により焼結時に形成された液相が凝固する温度までに至る焼結体の冷却速度を毎時 100°C 以下に設定したことを特徴とする。

【0018】上記製造方法によれば、窒化けい素結晶組織中に希土類元素等を含む粒界相が形成され、気孔率が 1.5% 以下、熱伝導率が $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、三点曲げ強度が室温で 80 kg/mm^2 以上の機械的特性および熱伝導特性が共に優れた窒化けい素焼結体が得られる。

【0019】本発明方法において使用され、焼結体の主成分となる窒化けい素粉末としては、焼結性、強度および熱伝導率を考慮して、酸素含有量が 1.7 重量%以下、好ましくは $0.5\sim1.5$ 重量%、Li, Na, K, Fe, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Bなどの不純物陽イオン元素含有量が合計で 0.3 重量%以下、好ましくは 0.2 重量%以下に抑制され、焼結性が優れた α 相型窒化けい素を 90 重量%以上、好ましくは 93 重量%以上含有し、平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.4\sim0.6\mu\text{m}$ 程度の微細な窒化けい素粉末を使用する。

【0020】平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の微細な原料粉末を使用することにより、少量の焼結助剤であっても気孔率が 1.5% 以下の緻密な焼結体を形成することが可能であり、また焼結助剤が熱伝導特性を阻害するおそれも減少する。

【0021】またFe, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, B, Li, Na, Kなどの不純物陽イオン元素も熱伝導性を阻害する物質となるため、 $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を確保するためには、上記不純物陽イオン元素の含有量は合計で 0.3 重量%以下に設定される。特に β 相型と比較して焼結性に優れた α 相型窒化けい素を 90 重量%以上含有する窒化けい素原料粉末を使用することにより、高密度の焼結体を製造することができる。

【0022】また窒化けい素原料粉末に焼結助剤として添加する希土類元素としてはY, La, Sc, Pr, Ce, Nd, Dy, Ho, Gdなどの酸化物もしくは焼結操作により、これらの酸化物となる物質が単独で、また

は2種以上の酸化物を組み合わせたものを含んでもよいが、特に酸化イットリウム(Y_2O_3)が好ましい。これらの焼結助剤は、窒化けい素原料粉末と反応して液相を生成し、焼結促進剤として機能する。

【0023】上記焼結助剤の添加量は、酸化物換算で原料粉末に対して2.0~7.5重量%の範囲に設定される。この添加量が2.0重量%未満と過少の場合は、焼結体が緻密化されず低強度で低熱伝導率の焼結体が形成される。一方、添加量が7.5重量%を超える過量となると、過量の粒界相が生成し、熱伝導率の低下や強度が低下し始めるので上記範囲に設定される。特に好ましくは3~6重量%に設定することが望ましい。

【0024】さらに本発明において、他の添加成分としてのアルミナ(Al_2O_3)は、上記希土類元素の焼結促進剤の機能を助長する役目を果すものであり、特に加圧焼結を行なう場合に著しい効果を発揮するものである。 Al_2O_3 の添加量が0.1重量%未満の場合においては緻密化が不充分である一方、2.0重量%を超える過量となる場合には過量の粒界相を生成したり、または窒化けい素に固溶し始め、熱伝導の低下が起こるため、添加量は2重量%以下、好ましくは0.1~2.0重量%の範囲に設定される。特に強度、熱伝導率共に良好な性能を確保するためには添加量を0.2~1.5重量%の範囲に設定することが望ましい。

【0025】また、後述するAlNと併用する場合には、その合計添加量は2.0重量%以下に設定することが望ましい。

【0026】さらに他の添加成分としての窒化アルミニウム(AlN)は焼結過程における窒化けい素の蒸発などを抑制するとともに、上記希土類元素の焼結促進剤としての機能をさらに助長する役目を果すものである。

【0027】AlNの添加量が0.3重量%未満(アルミナと併用する場合は0.1重量%未満)の場合においては緻密化が不充分である一方、2.0重量%を超える過量となる場合には過量の粒界相を生成したり、または窒化けい素に固溶し始め、熱伝導率の低下が起こるため、添加量は0.3~2.0重量%の範囲に設定される。特に強度、熱伝導率共に良好な性能を確保するためには添加量を0.5~1.5重量%の範囲に設定することが望ましい。なお前記 Al_2O_3 と併用する場合には、AlNの添加量は0.1~2.0重量%の範囲が好ましい。

【0028】また焼結体の気孔率は熱伝導率および強度に大きく影響するため1.5%以下に設定される。気孔率が1.5%を超えると熱伝導の妨げとなり、焼結体の熱伝導率が低下するとともに、焼結体の強度低下が起こる。

【0029】また、窒化けい素結晶組織に形成される粒界相は焼結体の熱伝導率に大きく影響するため、本発明に係る焼結体においては粒界相の20%以上が結晶相で

占めるように設定される。結晶相が20%未満では熱伝導率が60W/m・K以上となるような放熱特性に優れ、かつ高温強度に優れた焼結体が得られないからである。

【0030】さらに上記のように窒化けい素焼結体の気孔率を1.5%以下にし、また窒化けい素結晶組織に形成される粒界相の20%以上が結晶相で占めるようにするためには、窒化けい素成形体を温度1800~2000℃で0.5~10時間程度、加圧焼結し、かつ焼結操作完了直後における焼結体の冷却速度を毎時100℃以下に調整制御することが必要である。

【0031】焼結温度を1800℃未満に設定した場合には、焼結体の緻密化が不充分で気孔率が1.5vol%以上になり機械的強度および熱伝導性が共に低下してしまう。一方焼結温度が2000℃を超えると窒化けい素成分自体が蒸発分解し易くなる。特に加圧焼結ではなく、常圧焼結を実施した場合には、1800℃付近より窒化けい素の分解蒸発が始まる。

【0032】上記焼結操作完了直後における焼結体の冷却速度は粒界相を結晶化させるために重要な制御因子であり、冷却速度が毎時100℃を超えるような急速冷却を実施した場合には、焼結体組織の粒界相が非結晶質(ガラス相)となり、焼結体に生成した液相が結晶相として粒界相に占める面積割合が20%未満となり、強度および熱伝導性が共に低下してしまう。

【0033】上記冷却速度を厳密に調整すべき温度範囲は、所定の焼結温度(1800~2000℃)から、前記の焼結助剤の反応によって生成する液相が凝固するまでの温度範囲で充分である。ちなみに前記のような焼結助剤を使用した場合の液相凝固点は概略1600~1500℃程度である。そして少なくとも焼結温度から上記液相凝固温度に至るまでの焼結体の冷却速度を毎時100℃以下、好ましくは50℃以下、さらに好ましくは25℃以下に制御することにより、粒界相の大部分が結晶相になり、熱伝導率および機械的強度が共に優れた焼結体が得られる。

【0034】本発明に係る窒化けい素焼結体は、例えば以下のようなプロセスを経て製造される。すなわち前記所定の微細粒径を有し、また不純物含有量が少ない微細な窒化けい素粉末に対して所定量の焼結助剤、有機バイнда等の必要な添加剤および Al_2O_3 やAlNを加えて原料混合体を調整し、次に得られた原料混合体を成形して所定形状の成形体を得る。原料混合体の成形法としては、汎用の金型プレス法、ドクターブレード法のようなシート成形法などが適用できる。上記成形操作に引き続いて、成形体を非酸化性雰囲気中で温度600~800℃で1~2時間加熱して、予め添加していた有機バイнда成分を充分に除去し、脱脂する。次に脱脂処理された成形体を窒素ガス、水素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中で1800~2000℃の温度で所定

時間雰囲気加圧焼結を行う。

【0035】上記製法によって製造された窒化けい素焼結体は気孔率1.5%以下、 $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$ (25°C)以上の熱伝導率を有し、また三点曲げ強度が常温で 80 kg/mm^2 以上と機械的特性にも優れている。

【0036】

【実施例】次に本発明を以下に示す実施例を参照して具体的に説明する。

【0037】実施例1～3

酸素を1.3重量%、不純物陽イオン元素を0.15重量%含有し、 α 相型窒化けい素97%を含む平均粒径 $0.55\text{ }\mu\text{m}$ の窒化けい素原料粉末に対して、焼結助剤として平均粒径 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ の Y_2O_3 （酸化イットリウム）粉末5重量%、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の Al_2O_3 （アルミナ）粉末1.5重量%を添加し、エチルアルコール中で24時間湿式混合した後に乾燥して原料粉末混合体を調整した。次に得られた原料粉末混合体に有機バインダを所定量添加して均一に混合した後に、 1000 kg/cm^2 の成形圧力でプレス成形し、長さ 50 mm ×幅 50 mm ×厚さ 5 mm の成形体を多数製作した。次に得られた成形体を 700°C の雰囲気ガス中において2時間脱脂した後に、この脱脂体を窒素ガス雰囲気中 7.5 気圧にて 1900°C で6時間保持し、緻密化焼結を実施した後に、焼結炉に付設した加熱装置への通電量を制御して焼結炉内温度が 1500°C まで降下するまでの間における焼結体の冷却速度がそれぞれ 100°C/hr （実施例1）、 50°C/hr （実施例2）、 25°C/hr （実施例3）となるように調整して焼結体を冷却し、それぞれ実

施例1～3に係る窒化けい素セラミックス焼結体を調製した。

【0038】比較例1

一方、緻密化焼結完了直後に、加熱装置電源をOFFにし、従来の炉冷による冷却速度（約 500°C/hr ）で焼結体を冷却した点以外は実施例1と同一条件で焼結処理して比較例1に係る窒化けい素焼結体を調製した。

【0039】比較例2

酸素を1.5重量%、不純物陽イオン元素を0.6重量%含有し、 α 相型窒化けい素93%を含む平均粒径 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ の窒化けい素原料粉末を用いた点以外は実施例1と同一条件で処理し、比較例2に係る窒化けい素セラミックス焼結体を調製した。

【0040】比較例3

酸素を1.7重量%、不純物陽イオン元素を0.7重量%含有し、 α 相型窒化けい素91%を含む平均粒径 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ の窒化けい素原料粉末を用いた点以外は実施例1と同一条件で処理し、比較例3に係る窒化けい素焼結体を調製した。

【0041】こうして得た実施例1～3および比較例1～3に係る窒化けい素焼結体について気孔率、熱伝導率（ 25°C ）、室温での三点曲げ強度の平均値を測定した。さらに、各焼結体をX線回折法によって粒界相に占める結晶相の割合（面積比）を測定し、下記表1に示す結果を得た。

【0042】

【表1】

試料	焼結後の 1500°C までの冷却速度 ($^\circ\text{C/hr}$)	気孔率 (%)	粒界相において結晶相が占める割合 (面積比) (%)	熱伝導率 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	三点曲げ強度 (kg/mm^2)
実施例1	100	0.2	30	70	102
実施例2	50	0.2	50	92	101
実施例3	25	0.2	80	115	98
比較例1	500	0.2	0	40	100
比較例2	100	0.3	0	27	90
比較例3	100	2.5	0	20	78

【0043】表1に示す結果から明らかなように実施例1～3に係る窒化けい素セラミックス焼結体においては、比較例1と比較して緻密化焼結完了直後における焼結体の冷却速度を従来より低く設定しているため、粒界相に結晶相を含み、結晶相の占める割合が高い程、高熱伝導率を有する放熱性の高い高強度焼結体が得られた。

【0044】一方、比較例1のように焼結体の冷却速度を大きく設定し、急激に冷却した場合は粒界相が全て非結晶質で形成され熱伝導率が低下した。また、比較例2

のように不純物陽イオン元素を0.6重量%と多く含有した窒化けい素粉末を用いた場合は焼結体の冷却速度を実施例1と同一にしても粒界相が全て非結晶質で形成され熱伝導率が低下した。

【0045】さらに比較例3のように平均粒径が $1.1\text{ }\mu\text{m}$ と粗い窒化けい素粉末を用いた場合は、焼結において緻密化が不十分で強度、熱伝導率とも低下した。

【0046】実施例4～12および比較例4～7
実施例4～12として実施例1において使用した窒化け

い素粉末と Y_2O_3 粉末と Al_2O_3 粉末とを表2に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。

【0047】次に得られた各原料混合体を実施例1と同一条件で成形脱脂処理した後、表2に示す条件で焼結処理してそれぞれ実施例4～12に係る窒化けい素セラミックス焼結体を製造した。

【0048】一方比較例4～7として表2に示すように Y_2O_3 を過量に添加したもの(比較例4)、 Y_2O_3 を過少量に添加したもの(比較例5)、 Al_2O_3 を過量に添加したもの(比較例6)、 Y_2O_3 を過量に添加

したもの(比較例7)の原料混合体をそれぞれ調製し、実施例1と同一条件で原料混合から焼結操作を実施してそれぞれ比較例4～7に係る焼結体を製造した。

【0049】こうして製造した実施例4～12および比較例4～7に係る各窒化けい素セラミックス焼結体について実施例1と同一条件で気孔率、熱伝導率(25℃)、室温での三点曲げ強度の平均値、X線回折法による粒界相に占める結晶相の割合を測定し、下記表2に示す結果を得た。

【0050】

【表2】

試料	原料組成 (重量%)			焼結条件 温度×時間 (°C) (hr)	焼結後の1500℃までの 冷却速度 (°C/hr)	気孔率 (%)	焼結相に占める結晶相の割合 (面積比)	熱伝導率 (W/m・K)	三点曲げ強度 (kg/mm ²)
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃						
実施例	4	94.5	5	0.5	1900×6	50	0.4	55	85
	5	94	5	1	1900×6	50	0.3	50	88
	6	93	5	2	1900×6	50	0.2	45	90
	7	96	2	2	1900×6	50	0.9	25	62
	8	92	7.5	0.3	1900×6	50	0.3	92	120
	9	94	5	1	1900×6	100	0.2	42	80
	10	94	5	1	1900×6	25	0.2	90	120
	11	97	2	1	1950×6	50	1.2	45	81
比較例	12	94	.5	1	1950×6	10	0.1	95	128
	4	94.9	8	0.1	1900×6	100	2.5	50	51
	5	97	1	2	1900×6	100	3.0	15	35
	6	92	5	3	1900×6	100	0.1	10	40
	7	89	10	1	1900×6	100	0.1	38	50

【0051】表2に示す結果から明らかなように、Y₂O₃、Al₂O₃を所定量含有し、焼結後の冷却速度を所定に設定した実施例4～12に係る焼結体は、いずれも高熱伝導率で高強度値を有している。一方、比較例4～7に示すように、Y₂O₃、Al₂O₃の少なくとも1種の成分が過少量、あるいは過量添加された場合は、緻密化が不十分であったり、粒界相が過量あるいは粒界

相に占める結晶相の割合が低過ぎるために、曲げ強度が低下、または熱伝導率が劣ることが確認された。

【0052】実施例13～16

実施例13～16として実施例1において使用したY₂O₃粉末に置き換えて表3に示す希土類酸化物を使用した以外は実施例1と同一条件で実施例13～16に係る窒化けい素セラミックス焼結体を製造した。

【0053】こうして得た実施例13～16に係る焼結体について実施例1と同一条件で気孔率、熱伝導率（25℃）、室温での三点曲げ強度の平均値、X線回折による粒界相に占める結晶相の割合を測定し下記表3に示す

結果を得た。

【0054】

【表3】

試料	Y ₂ O ₃ と置き換えた 希土類酸化物	気孔率 (%)	粒界相において結晶相が占める 割合(面積比) (%)	熱伝導率 (W/m・K)	三点曲げ強度 (kg/mm ²)
実施例13	CeO ₂	0.1	50	88	98
実施例14	Nd ₂ O ₃	0.2	55	90	95
実施例15	Yb ₂ O ₃	0.2	65	100	102
実施例16	Dy ₂ O ₃	0.1	55	98	100

【0055】表3に示す結果から明らかなようにY₂O₃に置き換えて他の希土類元素を使用した実施例13～16に係る焼結体はY₂O₃添加のものと同等の性能を有することが確認された。

【0056】次に添加剤として窒化アルミニウム（AlN）を使用した場合について以下に示す実施例を参照して具体的に説明する。

【0057】実施例17～19

酸素を1.3重量%、不純物陽イオン元素を0.15重量%含有し、α相型窒化けい素97%を含む平均粒径0.55μmの窒化けい素原料粉末に対して、焼結助剤として平均粒径0.7μmのY₂O₃（酸化イットリウム）粉末5重量%、平均粒径0.8μmのAlN（窒化アルミニウム）粉末1重量%を添加し、エチルアルコール中で24時間湿式混合した後に乾燥して原料粉末混合体を調整した。次に得られた原料粉末混合体に有機バインダを所定量添加して均一に混合した後に、1000kg/cm²の成形圧力でプレス成形し、長さ50mm×幅50mm×厚さ5mmの成形体を多数製作した。次に得られた成形体を700℃の雰囲気ガス中において2時間脱脂した後に、この脱脂体を窒素ガス雰囲気中7.5気圧にて1900℃で6時間保持し、緻密化焼結を実施した後に、焼結炉に付設した加熱装置への通電量を制御して焼結炉内温度が1500℃まで降下するまでの間における焼結体の冷却速度がそれぞれ100℃/hr（実施例17）、50℃/hr（実施例18）、25℃/hr（実施例19）となるように調整して焼結体を冷却し、それぞれ実施例

17～19に係る窒化けい素セラミックス焼結体を調製した。

【0058】比較例8

一方、緻密化焼結完了直後に、加熱装置電源をOFFにし、従来の炉冷による冷却速度（約500℃/hr）で焼結体を冷却した点以外は実施例17と同一条件で焼結処理して比較例8に係る窒化けい素焼結体を調製した。

【0059】比較例9

酸素を1.5重量%、不純物陽イオン元素を0.6重量%含有し、α相型窒化けい素93%を含む平均粒径0.60μmの窒化けい素原料粉末を用いた点以外は実施例17と同一条件で処理し、比較例9に係る窒化けい素セラミックス焼結体を調製した。

【0060】比較例10

酸素を1.7重量%、不純物陽イオン元素を0.7重量%含有し、α相型窒化けい素91%を含む平均粒径1.1μmの窒化けい素原料粉末を用いた点以外は実施例17と同一条件で処理し、比較例10に係る窒化けい素焼結体を調製した。

【0061】こうして得た実施例17～19および比較例8～10に係る窒化けい素焼結体について気孔率、熱伝導率（25℃）、室温での三点曲げ強度の平均値を測定した。さらに、各焼結体をX線回折法によって粒界相に占める結晶相の割合（面積比）を測定し、下記表4に示す結果を得た。

【0062】

【表4】

試料	焼結後の1500℃までの冷却速度 (℃/hr)	気孔率 (%)	粒界相において結晶相が占める割合 (面積比) (%)	熱伝導率 (W/m・K)	三点曲げ強度 (kg/mm ²)
実施例 17	100	0.3	35	72	100
実施例 18	50	0.3	55	95	98
実施例 19	25	0.2	85	117	93
比較例 8	500	0.3	0	48	95
比較例 9	100	0.3	0	30	90
比較例 10	100	2.8	0	23	70

【0063】表4に示す結果から明らかなように実施例17～19に係る窒化けい素セラミックス焼結体においては、比較例8と比較して緻密化焼結完了直後における焼結体の冷却速度を従来より低く設定しているため、粒界相に結晶相を含み、結晶相の占める割合が高い程、高熱伝導率を有する放熱性の高い高強度焼結体を得られた。

【0064】一方、比較例8のように焼結体の冷却速度を大きく設定し、急激に冷却した場合は粒界相が全て非結晶質で形成され熱伝導率が低下した。また、比較例9のように不純物陽イオン元素を0.6重量%と多く含有した窒化けい素粉末を用いた場合は焼結体の冷却速度を実施例17と同一にしても粒界相が全て非結晶質で形成され熱伝導率が低下した。

【0065】さらに比較例10のように平均粒径が1.1μmと粗い窒化けい素粉末を用いた場合は、焼結において緻密化が不十分で強度、熱伝導率とも低下した。

【0066】

実施例20～31および比較例11～17

実施例20～31として実施例17において使用した窒化けい素粉末とY₂O₃粉末とAlN粉末と平均粒径0.5μmのAl₂O₃粉末とを表5に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。

【0067】次に得られた各原料混合体を実施例17と同一条件で成形脱脂処理した後、表5に示す条件で焼結処理してそれぞれ実施例20～31に係る窒化けい素セラミックス焼結体を製造した。

【0068】一方比較例11～17として表5に示すようにY₂O₃を過量に添加したもの(比較例11)、Y₂O₃を過少量に添加したもの(比較例12)、AlNを過量に添加したもの(比較例13)、Y₂O₃を過量に添加したもの(比較例14)、AlNとAl₂O₃との合計添加量を過量に設定したもの(比較例15および16)、上記合計添加量を過少に設定したもの(比較例17)の原料混合体をそれぞれ調製し、実施例17と同一条件で原料混合から焼結操作を実施してそれぞれ比較例11～17に係る焼結体を製造した。

【0069】こうして製造した実施例20～31および比較例11～17に係る各窒化けい素セラミックス焼結体について実施例17と同一条件で気孔率、熱伝導率(25℃)、室温での三点曲げ強度の平均値、X線回折法による粒界相に占める結晶相の割合を測定し、下記表5に示す結果を得た。

【0070】

【表5】

試料	原料組成 (重量%)				焼結条件 温度×時間 (°C) (hr)	焼結後の1500°Cまでの 冷却速度 (°C/hr)	気孔率 (%)	粒界相において結晶相が占める 割合 (体積%)	熱伝導率 (W/m·K)	三点曲げ強度 (kg/mm ²)
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	AlN	Al ₂ O ₃						
20	94.7	5	0.3		1900×6	50	0.8	48	80	84
21	94	5	1		1900×6	50	0.4	50	85	95
22	93	5	2		1900×6	50	0.2	40	80	100
23	96	2	2		1900×6	50	1.0	30	75	92
24	92.2	7.5	0.3		1900×6	50	0.5	60	95	98
25	94	5	1		1900×6	100	0.2	45	80	100
26	94	5	1		1900×6	25	0.2	80	115	96
27	97	2	1		1950×6	50	1.3	40	85	90
28	94	5	1		1950×6	10	0.2	95	120	95
29	94	5	0.5	0.1	1900×6	100	0.2	50	85	105
30	93.8	5	1	0.2	1900×6	100	0.2	48	83	108
31	93.7	5	0.3	1	1900×6	100	0.2	45	81	107
11	94.8	8	0.1		1900×6	100	3.0	39	49	75
12	97	1	2		1900×6	100	3.2	20	38	70
13	92	5	3		1900×6	100	0.1	15	50	100
14	89	10	1		1900×6	100	0.1	30	55	86
15	92	5	1	2	1900×6	100	0.1	15	48	105
16	92	5	2	1	1900×6	100	0.1	18	49	103
17	94.85	5	0.05	0.1	1900×6	100	2.0	28	55	79

【0071】表5に示す結果から明らかなように、Y₂O₃、AlN、必要に応じてAl₂O₃を所定量含有し、焼結後の冷却速度を所定の低速度に設定した実施例20～31に係る焼結体は、いずれも高熱伝導率で高強度値を有している。一方、比較例11～17に示すように、Y₂O₃、AlNの少なくとも1種の成分またはAlNとAl₂O₃成分の合計量が過少量、あるいは過量添加された場合は、緻密化が不充分であったり、粒界相

が過量あるいは粒界相に占める結晶相の割合が低過ぎるために、曲げ強度が低下、または熱伝導率が劣ることが確認された。

【0072】実施例32～35

実施例32～35として実施例17において使用したY₂O₃粉末に置き換えて表6に示す希土類酸化物を使用した以外は実施例17と同一条件で実施例32～35に係る窒化けい素セラミックス焼結体を製造した。

【0073】こうして得た実施例32～35に係る焼結体について実施例17と同一条件で気孔率、熱伝導率（25℃）、室温での三点曲げ強度の平均値、X線回折による粒界相に占める結晶相の割合を測定し下記表6に

示す結果を得た。

【0074】

【表6】

試料	Y_2O_3 と置き換えた 希土類酸化物	気孔率 (%)	粒界相において結晶相が占める 割合(面積比) (%)	熱伝導率 (W/m・K)	三点曲げ強度 (kg/mm ²)
実施例32	CeO_2	0.2	55	89	95
実施例33	Nd_2O_3	0.3	55	88	98
実施例34	Yb_2O_3	0.3	65	103	95
実施例35	Dy_2O_3	0.2	60	99	101

【0075】表6に示す結果から明らかなように Y_2O_3 に置き換えて他の希土類元素を使用した実施例32～35に係る焼結体は Y_2O_3 添加のものと同等の性能を有することが確認された。

【0076】

【発明の効果】以上説明の通り、本発明に係る高熱伝導性窒化けい素焼結体およびその製造方法によれば、所定の純度および粒径を有する微細な窒化けい素粉末に希土

類元素、窒化アルミニウムおよび／またはアルミナを所定量添加して成形焼結し、焼結処理完了直後における焼結体の冷却速度を毎時100℃以下と小さく設定しているため、従来の炉冷のような急速冷却を実施した場合と異なり、粒界相が非晶質から結晶相を含むものに変化し、緻密で高強度かつ高い熱伝導率が得られる。したがって、半導体用基板ならびに放熱板などの電子用部材として極めて有用である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)